

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(b)

(11)Publication number : 05-156034

(43)Date of publication of application : 22.06.1993

(51)Int.Cl.

C08J 3/24
B01J 20/26
C08F 8/00
C08J 3/12
// C08L101:08

(21)Application number : 04-095605

(71)Applicant : DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing : 15.04.1992

(72)Inventor : GARTNER HERBERT
BURGERT JOSEF

(30)Priority

Priority number : 91 9107952 Priority date : 15.04.1991 Priority country : GB

(54) SURFACE CROSSLINKED ABSORBENT RESIN PARTICLE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title particles having a high absorbing capacity, a low extractable ratio and high absorbent particle gel toughness without using an org. solvent by applying specific treatment to a hydrogel of carboxyl-containing water absorbable resin particles.

CONSTITUTION: At first, a hydrogel of carboxyl-containing resin particles is brought into contact with a compsn. containing a polyhydroxy surfactant, water and a polar solvent and, thereafter, the mixture consisting of the hydrogel and the compsn. is dried to obtain dried particles of the water absorbent resin coated with the polyhydroxy surfactant. Next, the dried particles are mechanically treated to be reduced in their particle size and heated to react the polyhydroxy surfactant and the carboxy portion of the water absorbable resin to crosslink the surfaces of the water absorbent resin particles to coat them with a nonionic surfactant with HLB of 3-10 to obtain the objective surface crosslinked particles.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156034

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24	C E Y Z	9268-4F		
B 0 1 J 20/26		D 8516-4G		
C 0 8 F 8/00	M H Z	8016-4 J		
C 0 8 J 3/12	C E Y A	9268-4F		
// C 0 8 L 101:08		7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-95605

(22)出願日 平成4年(1992)4月15日

(31)優先権主張番号 9 1 0 7 9 5 2 : 5

(32)優先日 1991年4月15日

(33)優先権主張国 イギリス (GB)

(71)出願人 590000020

ザ ダウ ケミカル カンパニー

THE DOW CHEMICAL CO
MPANYアメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, アボット ロード, ダウ セン
ター 2030

(72)発明者 ヘルベアト・ゲルトナー

ドイツ連邦共和国7570 パーデナーパーデ
ン, レーブガッセ 15

(72)発明者 ヨーゼフ・ビュルガート

ドイツ連邦共和国7590 アッハーナーファ
ウテンバッハ, アム・アイヒベルク 15

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 表面架橋吸収性樹脂粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 表面架橋吸収性樹脂粒子とその製造方法とを提供すること。

【構成】 本発明は、カルボキシル含有吸水性樹脂の粒子を含む吸水性樹脂の表面架橋粒子において、カルボキシル含有吸水性樹脂の粒子が吸収性樹脂のカルボキシル部分と反応しうるポリヒドロキシ化合物によって粒子表面において又は粒子表面近くにおいて架橋すること、及びさらに粒子が表面においてHLB3～10を有する非イオン界面活性剤で被覆される又は非イオン界面活性剤と結合することを特徴とする表面架橋粒子に関する。さらに、このような表面架橋表面被覆吸収性樹脂粒子の製造方法を開示する。さらにまた、合成繊維、天然繊維及び紙に基づく織物及び不織キャリアー構造体と、本発明の表面架橋界面活性剤被覆吸水性粒子とを含む吸水性構造体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル含有吸水性樹脂の粒子を含む吸水性樹脂の表面架橋粒子において、カルボキシル含有吸水性樹脂の粒子が吸水性樹脂のカルボキシル部分と反応しうるポリヒドロキシ化合物によって粒子表面において又は粒子表面近くにおいて架橋すること、及びさらに粒子が表面においてHLB3～10を有する非イオン界面活性剤で被覆される又は非イオン界面活性剤と結合することを特徴とする表面架橋粒子。

【請求項2】 吸収性樹脂が澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマーの加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマーの部分中和生成物、酢酸ビニル-アクリル酸エステルコポリマーのケン化生成物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物の架橋生成物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和生成物、又は部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物である請求項1記載の表面架橋吸収性樹脂粒子。

【請求項3】 ポリヒドロキシ含有化合物がグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシ末端ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンソルビトール誘導体、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マニトール、糖又は糖の誘導体である請求項1又は2記載の表面架橋吸収性樹脂粒子。

【請求項4】 粒子が吸水性樹脂100部を基準にして約0.01～10重量部のポリヒドロキシ化合物によって表面において又は表面近くにおいて架橋すること、及び粒子がそれらの表面において吸水性樹脂100部を基準にして0.01～2.0重量部の界面活性剤で被覆される又は界面活性剤と結合することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の表面架橋吸収性樹脂粒子。

【請求項5】 吸収性樹脂が、カルボキシル部分の50～99%が中和されているアクリル酸もしくはメタクリル酸のポリマーを含み；ポリヒドロキシ化合物がグリセロール又はソルビトールであり；界面活性剤がポリエトキシ化ソルビトール-ラノリン誘導体である請求項1～4のいずれかに記載の表面架橋吸収性樹脂粒子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の表面架橋吸収性樹脂粒子の製造方法において、次の工程：

(A) 吸水性樹脂粒子のヒドロゲルを、ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤、

任意の水並びに任意の水と混和しうる極性溶剤を含む組成物と、ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂粒子を被覆するが、吸収性樹脂粒子の内部に実質的に浸透しないような条件下で、接触させる工程；

(B) 吸水性樹脂のヒドロゲルと、ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む混合物を含む組成物との混合物を、水と存在する場合の任意の溶剤とが実質的に除去され、ポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂のカルボキシル部分と有意に反応しないような条件下で乾燥する工程；

(C) 任意に、乾燥した被覆吸収性樹脂の粒度を機械的手段によって減ずる工程；及び

(D) 被覆吸水性樹脂粒子を、ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂のカルボキシル部分と反応して、吸収性樹脂粒子の表面を架橋するような条件下で加熱する工程を含む方法。

【請求項7】 ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤を含む組成物が次の成分：

(i) 水0～99重量部；

(ii) 極性有機溶剤0～99重量部；

(iii) 界面活性剤0～99重量部；及び

(iv) ポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤1～99重量部

を含む請求項6記載の方法。

【請求項8】 吸水性樹脂ヒドロゲル50～99.98重量部と、ポリヒドロキシ化合物と界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む溶液0.02～50重量部とを接触させる請求項6又は7記載の方法。

【請求項9】 次の工程：

(A) 吸水性樹脂のヒドロゲルと、ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む組成物とを、20℃～150℃の温度において0.5～10分間接触させる工程；

(B) ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む組成物でその上部を被覆された吸水性樹脂のヒドロゲルの混合物を100～175℃において10～60分間乾燥する工程；

(C) 乾燥した被覆吸収性樹脂粒子の粒度を2mm未満にまで減ずる工程；及び

(D) ポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂粒子の表面において又は表面近くにおいてカルボキシル部分と反応して、吸水性樹脂粒子を表面において又は表面近くにおいて架橋させるように、被覆吸収性樹脂粒子を175～210℃の温度に5～75分間加熱する工程

を含む請求項6～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 織物構造もしくは不織構造の紙、合成

繊維又は天然繊維と、請求項1～5のいずれかに記載の表面架橋、界面活性剤被覆吸水性樹脂粒子とを含む吸水性構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は表面架橋及び表面被覆吸水性樹脂粒子に関する。本発明はさらに表面架橋及び界面活性剤被覆吸水性樹脂粒子の改良製造方法に関する。他の実施態様では、本発明は本発明の吸水性樹脂粒子を含む吸水性構造体に関する。

【0002】吸水性樹脂粒子（超吸水性ポリマーとも呼ばれる）は主として、例えば乳児おむつ、成人失禁用品、女性用衛生製品等の身体流体を吸収するための対人ケア製品に用いられる。この用途では、吸水性樹脂粒子を例えば、合成繊維、天然繊維又は紙に基づく織物及び不織構造体、及び例えばフルフパッド（fluff pad）のような強化繊維塊のような吸水性構造体中に含める。このような構造体に用いる材料は瞬間的に水性流体を吸収し、流体を吸水性構造体全体に分配し、繊維に基づく材料の場合には毛管力によって分配する。吸水性樹脂粒子が存在しない場合の構造体は限定された吸収容量を有し、許容される吸収容量を与えるためには多量の材料が必要であるために、非常に嵩がある。さらに、吸水性構造体は圧力下では流体を保留しない。吸収特性を改良するための手段は吸収構造体中に流体を含んで膨潤ヒドロゲル物質を形成する吸水性樹脂粒子を含めることである、米国特許第4,610,678号を参照のこと。このヒドロゲルは吸収流体を圧力下でも保留するのに役立ち、吸収構造体に湿潤時にも「乾燥感」を与える。吸水性樹脂粒子を含む吸水性構造体の嵩を減ずるために、多量の吸水性構造体物質を少量の吸水性樹脂粒子で代用することができる。吸水性樹脂粒子は迅速に流体を吸収し、このような流体を保留して漏出を阻止しなければならない。

【0003】先行技術で公知の吸水性樹脂は澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマーの加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマーの部分中和生成物、酢酸ビニル-アクリル酸エステルコポリマーのケン化生成物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物の架橋生成物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和生成物、又は部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物である。これらの吸水性樹脂は技術上周知である。例えば、澱粉-アクリロニトリルグラフトポリマーは米国特許第3,661,815号に開示され；澱粉-アクリロニトリル酸グラフトコポリマーの中和生成物は米国特許第4,076,663号に開示され；酢酸ビニル-アクリル酸エステルコポリマーのケン化生成物は日本公開特許公報第14689/1977号に開示され；アクリロニトリルコポリマーの加水分解物とアクリルアミド

コポリマーの加水分解物とは日本特許公報第15959/1978号に開示され；これらの加水分解物の架橋生成物と逆相懸濁重合によって得られる自己硬化性ポリ（アクリル酸ナトリウム）は米国特許第4,093,776号に開示され；部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物は日本公開特許公報第84304/1980号に開示されている。

【0004】日本公開特許公報第84632/1981号は、（A）水溶性／水分散性界面活性剤0.01～10重量部、（B）水溶性多価アルコール0.005～20重量部を（C）アクリル酸10～40モル%とアクリル酸アルカリ金属塩60～90モル%とから成るアクリル酸塩に基づくポリマー100重量部につき含むことから得られる架橋ポリ（アクリル酸アルカリ金属塩）物質から成り、前記アクリル酸塩に基づくポリマー（C）を少なくとも30重量%の濃度の水溶液中で溶液重合して、水を含むポリマー様のゲルを形成し、次に加熱し、乾燥することから成る吸収剤を開示する。

【0005】通常の吸水性樹脂では、吸水容量を高めると、存在する水溶性ポリマーの率が上昇する。同時に、膨潤ゲルのゲル強度、圧力下でのその吸収容量、及び吸収速度は減少する。吸水性樹脂は湿潤時に凝集する傾向があり、このような凝集は吸収容量の減少を生ずる。このような吸水性樹脂を含む吸水性構造体では、湿潤後に凝集が生じるときに、ゲルブロックが生じ、吸水性構造体内の流体の移動を阻止する。これは吸水性構造体の大きな割合を吸水性樹脂粒子で代用して薄い吸収装置を製造する場合に、特に問題である。

【0006】水性流体吸水性樹脂の吸収特性を改良するには幾つかのアプローチが公知である。一部のアプローチはポリマー処理後、より詳しくはポリマー表面改質、すなわち後表面架橋に集中する。ヨーロッパ特許第0,248,963号は、吸水性樹脂の表面をポリ第四アミンで処理して吸収速度を有意に高め、負荷下での吸収（AUL）を10%高めるような、ポリマー後処理の方法を述べている。この方法では、ポリ第四アミンをメタノール中の溶液として塗布する。樹脂中に均一にポリ第四アミンを一樣に分布させるために、別の混和方法が必要である。

【0007】ヨーロッパ特許第0,248,437号は、水溶性ペルオキシドラジカル開始剤の水溶液を吸水性樹脂粒子の表面に吹き付け、被覆粒子を加熱することによるポリマー表面後架橋方法を述べる。吸水性と吸水速度とが改良された生成物を生ずる付加的表面架橋を特許請求する。吸水性ポリマーの表面への水溶液の一樣な浸透が例えばメタノールのような水溶性有機溶剤の使用によってこの方法で改良されることが、開示されている。この方法に伴う問題は、高レベルのペルオキシドラジカル開始剤が部分的中和ポリアクリル酸を脱色し、この生成物を熱に暴露するならば、この生成物の低分子量

水溶性割合を高めることである。

【0008】ドイツ特許第3,713,601A1号には、グリシジル又はポリグリシジル化合物の架橋剤の添加によって表面架橋を得る方法が述べられている。これらの架橋剤はヒト皮膚を刺激し、ヒト健康にとって有害であると考えられる。

【0009】ポリマー後処理方法は英国特許第2,119,384号(ドイツ特許第3,523,617A1号)に開示されており、この方法では吸収性樹脂粉末と、架橋剤、好ましくはグリセロールのようなポリアルコール、溶剤及び水と混合し、この混合物を90〜300℃の範囲内の温度に加熱することによる生成物の性質の改良が特許請求されている。この後処理が湿潤時の吸収性樹脂の凝集を減じ、その吸水速度と水保留量とを高め、流動性を改良し、ダストを減ずることが主張されている。この方法は幾つかの欠点を有する。痕跡量の水は超吸収性ポリマーによって迅速に吸収されるが、水溶液として供給される添加剤を乾燥した粉状超吸収剤と混合することは困難である。ポリマー粉末への水溶液の添加は粒子凝集を生じ、凝集粒子を熱に暴露させると、これらは硬いクラスターを形成し、クラスターは例えば破壊とスクリーニングのような追加処理を必要とする。この参考文献には、ポリアルコールを溶剤なしに加える場合には良好な分布が不可能であることが開示されている。それ故、このポリマー塗料組成物は例えばメタノールのような親水性有機溶剤を含むことが有利である。有機溶剤の使用は有機溶剤の加工性と環境に対する不利な影響とのために望ましくない。

【0010】英国特許第2,162,525号は、樹脂粒子の凝集を阻止するために、英国特許第2,119,384号に述べられているように架橋した吸着性樹脂粒子に微粉状シリカを加えることを開示する。

【0011】必要であるものは、高い吸収容量、低い抽出可能物すなわち水溶性ポリマー割合、高い靱性又はゲル弾性率を有する吸水性樹脂粒子である。さらに、必要であるものは、低い凝集傾向を有する吸水性樹脂粒子である。さらに必要であるものは、刺激性である物質又はヒト健康にとって有害でありうる物質を使用しない粒子と方法である。

【0012】本発明は、カルボキシル含有吸水性樹脂の粒子を含む吸水性樹脂の表面架橋粒子であって、カルボキシル含有吸水性樹脂の粒子が吸収性樹脂のカルボキシル部分と反応しうるポリヒドロキシ化合物によって粒子表面において又は粒子表面近くにおいて架橋すること、及びさらに粒子が表面においてHLB3〜10を有する非イオン界面活性剤で被覆される又は非イオン界面活性剤と結合することを特徴とする表面架橋粒子である。

【0013】他の実施態様では、本発明は表面架橋した吸水性樹脂の製造方法であって、

(A) 吸水性樹脂粒子のヒドロゲルを、ポリヒドロキシ

化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤、任意の水並びに任意の水と混和しうる極性溶剤を含む組成物と、ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂粒子を被覆するが、吸収性樹脂粒子の内部に実質的に浸透しないような条件下で、接触させる工程；

(B) 吸水性樹脂のヒドロゲルと、ポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む混合物を含む組成物との混合物を、水と存在する場合の任意の溶剤とが実質的に除去され、ポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂のカルボキシル部分と有意に反応しないような条件下で乾燥する工程；

(C) 任意に、乾燥した被覆吸収性樹脂の粒度を機械的手段によって減ずる工程；及び

(D) 被覆吸水性樹脂粒子をポリヒドロキシ化合物及び界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂のカルボキシル部分と反応して、吸水性樹脂粒子の表面を架橋する工程を含む方法である。

【0014】さらに他の実施態様では、本発明は、合成繊維又は天然繊維又は紙に基づく織物又は不織キャリア構造体と、表面架橋界面活性剤被覆吸水性樹脂粒子とを含む吸収性構造体である。

【0015】本発明の吸水性樹脂粒子は高い吸収容量を有し、同時に低い抽出可能物割合、高い吸収性粒子ゲル靱性を有し、湿潤時の低い凝集傾向を有する。吸水性樹脂粒子の製造方法は有機溶剤の存在を必要としない。さらに、吸水性樹脂粒子の製造方法はヒト皮膚にとって刺激性である物質又はヒト健康にとって有害でありうる物質の使用又は存在を必要としない。吸水性粒子は、特別な費用のかかる処理を必要とする大きい凝集物を形成しない。

【0016】一般に、吸収性樹脂粒子は周知の方法によって製造される。ポリマーを製造するモノマーは水溶液中で重合される。ある種の添加剤、例えば架橋剤及び界面活性剤を重合されるモノマー混合物中に混入することができる。このようなモノマーを重合し、吸水性樹脂粒子の製造原料であるポリマーを形成する方法は前記特許と特許出願に述べられている。重合プロセスの生成物は水膨潤形のポリマーであるヒドロゲルである。一般に、このヒドロゲルは粒度を減じてヒドロゲルを顆粒化するための機械的手段にさらされる。その後、ヒドロゲルは水分を除去するために乾燥される。次に粒子はさらに粒度を減じ、分類するための、例えばチョッピング、粉碎及びふるい分けのような機械的手段にさらされる。重合後に架橋剤を加える前記実施態様では、架橋剤は乾燥樹脂粉末に加えらる。架橋剤の添加後のこのような状態では一般に、次を粒子を、架橋剤が吸水性ポリマーの一部と反応して粒子表面を架橋するような条件にさらす。

【0017】ここで用いるヒドロゲルは水膨潤吸収性樹脂粒子を意味する。好ましい実施態様では、このようなヒドロゲルは15～90重量%の吸水性ポリマーを含み、残りは水を含む。さらに好ましい実施態様では、ヒドロゲルは30～45重量%の吸水性ポリマーを含む。

【0018】表面架橋とはここでは、重合の完成後に、粒子が表面においてもしくは表面近くにおいて被覆されるような条件下で架橋剤と接触し、架橋剤が粒子の表面においてもしくは表面近くにおいてカルボキシル基と反応して、吸水性樹脂を架橋するような条件に粒子が暴露されるような吸収性樹脂ポリマーを意味する。

【0019】本発明に有用な吸水性ポリマーはカルボキシル部分を含む吸水性ポリマーである。好ましいカルボキシル含有吸水性ポリマーは澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマーの加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマーの部分中和生成物、酢酸ビニル-アクリル酸エステルコポリマーのケン化生成物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物の架橋生成物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和生成物、又は部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物である。

【0020】特に好ましいポリマーは、アクリル酸1～50モル%とアクリル酸アクリル金属塩50～99モル%とから成るアクリル酸型モノマー100部と架橋性モノマー0～5重量%とを少なくとも20重量%のモノマー濃度の水溶液中で共重合することによって得られるアクリル酸アルカリ金属塩型ポリマーである。他の好ましい実施態様では、アクリル酸アルカリ金属塩型ポリマーがアクリル酸を重合し、このポリマーをアルカリ金属塩基によって後中和することによって得られる。吸水性樹脂のカルボキシル基の量に対する限定はない。吸水性樹脂100gにつき少なくとも0.01当量のカルボキシル基が存在することが好ましい。部分中和ポリアクリル酸の場合には非中和部分の割合が1～50モル%であることが好ましい。

【0021】架橋剤として用いられるポリヒドロキシ化合物は吸水性樹脂のカルボキシル基と反応しうる又は容易に反応する少なくとも2個のヒドロキシル基を含み、吸水性樹脂粒子の表面上に分散されうる化合物である。本発明に用いられるポリヒドロキシ化合物はグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパンジオール、ブタンジオール、ヒドロキシ末端オキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエ

リスリトール、ソルビトール、マニトール、糖又は糖の誘導体、ポリオキシエチレンソルビトール誘導体、ポリオキシエチレンラノリン誘導体等である。より好ましいポリヒドロキシ化合物はジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトールを含む。さらにより好ましいポリヒドロキシ化合物はソルビトールとグリセロールである。吸水性樹脂粒子の表面に塗布するポリヒドロキシ炭化水素量は低(AUL)下での吸収増大によって実証されるようにそのゲル強度を有意に改良し、いったん架橋が生じたならば樹脂の吸収容量を有意に減じないような量である。ポリヒドロキシ化合物量は吸水性樹脂100重量部につき0.01～10部であることが好ましい。吸水性樹脂100重量部につきポリヒドロキシ化合物0.1～1.0部であることがさらに好ましく、吸水性樹脂100重量部につきポリヒドロキシ化合物0.1～0.3部であることが最も好ましい。

【0022】吸水性樹脂粒子の表面を被覆する又は表面に結合する界面活性剤は、3～10の範囲内のHLBを有し、水分散性である非イオン界面活性剤である。好ましい界面活性剤はソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロールもしくはポリグリセロール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル、スクロース脂肪酸エステル又は改質界面活性ポリエステルである。より好ましい界面活性剤はポリエトキシ化ソルビトールラノリン誘導体、例えば商品名G1425でICIから入手可能な界面活性剤である。ゲル粒子の表面への架橋剤の様な分布を促進し、ゲルの粘着性を減じてゲルの加工性を改良し、湿った空気もしくは水への暴露時の乾燥粉末の凝集傾向を減じ、吸水性樹脂の微細ダストを結合するために充分な量の界面活性剤を用いる。

【0023】界面活性剤は表面に吸着もしくは塗布される、又は化学的相互作用を通して表面に結合する。界面活性剤使用量は好ましくは吸水性樹脂100重量部につき0.01～2部であり、さらに好ましくは吸水性樹脂100重量部につき0.075～0.5部である。

【0024】カルボキシル部分と反応しうるヒドロキシ部分2個以上を含む、3～10のHLBを有する非イオン界面活性剤(ポリヒドロキシ含有界面活性剤)はポリヒドロキシ化合物と界面活性剤の両方として使用可能である。このような場合に、ヒドロゲルはこのような界面活性剤と接触することのみが必要であり、工程の残りを実施することができる。一面では、このような界面活性剤の使用はヒドロゲルの孔へ移動せず、表面のみでの架橋を可能にする。

【0025】界面活性剤とポリヒドロキシ化合物を吸水

10

20

30

40

50

性樹脂のヒドロゲルと接触させるために、界面活性剤とポリヒドロキシ化合物との組成物又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む組成物を製造する。塗料組成物 (coating composition) はポリヒドロキシ化合物と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤のみを含有する。組成物は好ましくは水性であり、水と混和しうる極性有機溶剤を付加的に用いることも可能である。好ましい補助溶剤は低級アルカノールである。このような溶液は 99% までの水又は水と溶剤とを含んで、塗料組成物の粘度を減ずることができる。溶剤、界面活性剤及びポリヒドロキシ化合物の相対量は、組成物が被覆されるべき吸収性粒子上に容易に分散されることができ、十分な量の界面活性剤とポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤を供給し、吸収性粒子の表面を塗布することができるように選択される。好ましくは、組成物は水 0~99 重量%、より好ましくは水 20~80 重量%を含有する。溶液は好ましくは有機溶剤 0~99 重量%、より好ましくは有機溶剤 0~50 重量%を含有するが、有機溶剤を全く用いないことが最も好ましい。界面活性剤又はポリヒドロキシ界面活性剤の量は好ましくは 0.1~99.5 重量%であり、最も好ましくは 5~40 重量%である。ポリヒドロキシ化合物量は好ましくは 0.1~99.5 重量%であり、最も好ましくは 10~50 重量%である。

【0026】ポリヒドロキシ化合物と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む組成物の充分な量を吸収性樹脂ヒドロゲル粒子と接触させて、充分な量のポリヒドロキシ炭化水素と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤とを粒子上に塗布して、ここに述べる望ましい目的を達成する。好ましくは 50~99.98 重量部の吸収性樹脂を 0.02~50 重量部の組成物と接触させる、より好ましくは 95~99.8 重量部の吸収性樹脂を 0.2~5 重量部の組成物と接触させる。本発明の吸収性樹脂粒子を製造するために、ヒドロゲル形の吸収性樹脂をポリヒドロキシ化合物と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤を含む組成物と接触させる。ヒドロゲルは好ましくは顆粒状であり、2cm 未満の粒度であることがより好ましい。溶液の使用量は、本発明の上記目的、特に負荷下での高い吸収度、低い抽出可能物及び高い吸収容量が達成されるように、吸収性樹脂粒子上にポリヒドロキシ化合物と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤の被覆を与えるために充分な量であるべきである。さらに、このような被覆粒子は湿潤形又は乾燥形で加工可能性を有するべきである。吸収性樹脂ヒドロゲルと塗料組成物は、粒子が界面活性剤とヒドロキシ化合物、又はポリヒドロキシ界面活性剤によって被覆されうるがポリヒドロキシ化合物と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤が粒子の内部構造中に有意に拡散しないような条件下で、接触させるべきである。このような接触が、吸収性樹脂粒子上のポリヒドロキシ化合物

と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤の充分な分布が達成されるように、混合の形式で実施されることが好ましい。吸収性樹脂のゲル粒子上に溶液がこのように適切に分布するためには、特に吸収性樹脂のヒドロゲル粒子が高温である場合には、適度な攪拌、振とう又はスクリーコンベヤー上での短距離運搬でさえも充分である。溶液と吸収性樹脂のヒドロゲル粒子との接触時間は粒子をポリヒドロキシ化合物と界面活性剤、又はポリヒドロキシ界面活性剤で被覆するために充分であるべきであるが、吸収性樹脂粒子の孔又は内部構造へのポリヒドロキシ化合物の拡散を可能にするほど長くはならない。好ましくは、このような接触時間は 5 秒~10 分間、特に 20 秒~60 秒間である。接触温度はポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸収性樹脂ポリマーのカルボキシル部分と有意に反応しないような温度である。このような温度は好ましくは 20℃~100℃、より好ましくは 40℃~70℃である。高温すなわち周囲温度 (20℃) より高い温度が吸収性樹脂粒子の被覆速度を改良することを注目すべきである。

【0027】吸収性樹脂ヒドロゲル粒子の被覆後に、粒子をさらに機械的微粉碎手段に任意にさらすことができる。機械的微粉碎後のゲル粒子のサイズは粒子の均一な乾燥が起こりうるようなサイズである。

【0028】その後、吸収性樹脂ヒドロゲル粒子を水と任意の溶剤とを除去するような条件にさらす。この乾燥プロセスを用いて水と任意の溶剤とを実質的に全て除去して、吸収性樹脂粒子をさらに加工して、包装し、吸収性構造体に含めることができるようにする。乾燥が行われる温度は水と任意の溶剤とが妥当な時間内に除去されるほど高温であるが、吸収性樹脂粒子上に塗布されたポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤が、水の除去前に、吸収性樹脂のカルボキシル部分と反応するほどには高温でない温度である。乾燥中の吸収性樹脂粒子の温度は 170℃以下である。乾燥中の温度は好ましくは 100℃以上、より好ましくは 150℃以上である。乾燥時間は水と任意の溶剤とを実質的に全て除去するために充分であるべきである。最低時間は 10 分間以上、時に 15 分間以上であることが好ましい。最大乾燥時間は好ましくは 60 分間、より好ましくは 20 分間以下である。好ましい実施態様では、乾燥は、吸収性樹脂粒子から揮発する水と任意の溶剤が除去されるような条件下で実施される。これは真空方法によって、又は吸収性樹脂粒子の層上に又は中に不活性ガス又は空気を通すことによって実施される。好ましい実施態様では、加熱された空気を吸収性樹脂粒子の層中に又は上に吹き込むドライヤーで乾燥が生ずる。好ましいドライヤーは流動床ドライヤー又はベルトドライヤーである。或いはドラムドライヤーを用いることができる。好ましい実施態様では、被覆吸収性樹脂粒子を次に機械的微粉碎手段にさらす。このような手段はチョッピング、カッティング及

び／又は粉碎を含みうる。目的は最終的末端用途に受容される粒度に吸水性樹脂粒子の粒度を減ずることである。好ましい形式では、吸水性樹脂粒子を最初にチョップし、次に粉碎する。好ましい実施態様では、粒度は2 mm未満であり、さらに好ましくは0.8 mm未満である。粒子が0.02 mm以上の粒度、好ましくは0.05 mm以上、より好ましくは0.1 mm以上である。界面活性剤の存在に固有の有意な利点は、粒子が機械的微粉碎を受けた後に、吸水性樹脂粒子の全表面上にポリヒドロキシ化合物の分散を可能にすることである。これは、均一に架橋された吸水性樹脂粒子の製造を促進する。

【0029】乾燥及び微粉碎後に、次に粒子表面を被覆するポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤が吸水性樹脂のカルボキシル基と反応して、吸水性樹脂粒子を粒子の表面又は表面近くにおいて架橋するような条件に、吸水性樹脂粒子をさらす。このような架橋条件は、架橋が吸水性樹脂粒子及びその性質に不利な影響を与えずに起こるような条件である。被覆吸水性樹脂粒子を150℃以上の温度、好ましくは170℃以上、最も好ましくは175℃以上の温度に加熱して、吸水性粒子の表面を架橋する。この温度は吸水性樹脂ポリマーを劣化させるような高温であってならない。この温度は好ましくは240℃以下、より好ましくは210℃以下、最も好ましくは190℃以下である。高温へのこの暴露期間は吸水性樹脂の表面又は表面近くに存在するポリヒドロキシ化合物又はポリヒドロキシ界面活性剤がカルボキシル基と反応するために充分であるべきである。好ましくは少なくとも5分間暴露、最も好ましくは少なくとも15分間暴露を用いる。暴露時間が長すぎる場合には、不経済的になり、吸水性樹脂が損傷されるという危険性が生ずる。加熱最大時間は好ましくは75分間以下、より好ましくは60分間以下である。この架橋は好ましくは空气中で実施され、より好ましくは、例えば流動床反応器又はプレートドライヤーのような、流動空気の下で実施される。

【0030】吸水性樹脂粒子の架橋度が最終的吸水性樹脂の性質に有意に影響を与えることを認識することが重要である。架橋度があまりに高い場合には、樹脂の吸収容量は有意に低下する。架橋が殆ど又は全く生じない場合には、ゲルの靱性が有意に低下し、それ故負荷下で耐えて、負荷下で吸収物質を保留する能力が有意に低下する。

【0031】乾燥中又は表面架橋中に、吸水性樹脂粒子は凝集塊を形成することがある。従って、架橋後に吸水性樹脂粒子が凝集塊を破壊するための機械的手段にさらされることもある。このような手段は粉碎、チョッピング、カッティング等を含むことができる。

【0032】負荷下での靱性と吸収度に対して吸収容量及び溶解性ポリマー割合の平衡が存在するので、負荷下

での吸収度を最大にして、溶解性ポリマー割合すなわち抽出可能物を最小にすることが、本発明の目的である。

1つの手段は抽出可能物の割合に対する負荷下での吸収度の相対比を調べることである。この数値が高ければ高いほど、本発明は吸水性樹脂の性質を最高にすることにますます有望である。この比は好ましくは2以上、より好ましくは3以上、最も好ましくは4以上である。樹脂が負荷下で15 g/g以上、特に28 g/g以上の吸収度を有することも好ましい。樹脂が抽出可能物%レベル18以下を有することも好ましく、抽出可能物%レベルはより好ましくは14以下、最も好ましくは10以下である。

【0033】本発明の架橋した表面被覆吸水性樹脂粒子は、水性流体の吸収及び結合が望ましい、如何なる用途にも使用可能である。好ましい実施態様では、本発明の吸水性樹脂粒子を例えば合成もしくは天然繊維又は紙に基づく織物もしくは不織繊維等のような吸収性物質構造体に混入又は結合して、構造体を形成する。このような構造体では、織物もしくは不織繊維構造体は毛管作用で流体を、このような流体を結合し保留する吸水性樹脂粒子にまで、運搬、輸送する機構として機能する。このような構造体の例はおむつ、成人失禁用構造体、衛生ナプキン等である。下記実施例は本発明を説明するために含めるものであり、特許請求の範囲を限定するものではない。特に記載しない限り、全ての部と%は重量によるものである。

【0034】実施例1

ジャケット付きガラス反応器において99%純度アクリル酸293 gを20%活性苛性アルカリ水溶液553 gによって部分中和する。このモノマー溶液に、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 1.76 g、ポリビニルアルコール 1.6 g及び40%活性ジエチレントリアミンペンタアセテート溶液 [ヴェルセネックス (Versensx) *80 *ダウ ケミカル カンパニー (Dow Chemical Company) の商標] 0.18 gを加え、溶液を充分に混合する。このモノマーミックスを、重合する塊 (mass) を充分に混合し、重合によって得られるポリマーゲルを破壊することのできる混合装置を備えた反応器中に移す。ガラス反応器と反応器へのラインとを追加の脱イオン水160 gによってフラッシュして、洗液を重合反応器に入れる。モノマー溶液を窒素でバージすることによって脱酸素化する。過硫酸ナトリウムの10%水溶液5 g、過酸化水素の15%水溶液0.98 g、及び1%アスコルビン酸水溶液4.4 gを連続的に加えることによって重合を開始する。発熱重合反応が混合物を焼く90~100℃に加熱する。70℃に冷却した後、ゲルを窒素雰囲気下で70℃において1時間維持する。

【0035】水性ポリマーゲルをミートミンサー (meat mincer) (ディスク孔5 mm) によって約

1～5 mmの粒度を有する粒子にまで顆粒化し、その一部を160℃の熱風流中で約20分間乾燥する。ポリマーをナイフカッターで粉碎し、ふるい分けする。0.595～0.297 mm (30～50メッシュ)の粒度画分を性能と品質の分析に用いる。ゲル強度測定には、0.297～0.177 mm (50～80メッシュ)画分を用いる。

【0036】生成物SAP1が得られる。生成ポリマーの性能と品質を下記方法によって測定する。

【0037】遠心分離容量 (centrifuged capacity)

吸水性樹脂粒子200 mgをシール可能なティバック (63.5 x 76.2 mm) 内に入れ、0.9%生理食塩溶液中に30分間浸漬し、1600 rpmにおいて3分間遠心分離する。吸収される生理食塩溶液対吸水性樹脂粒子の重量比が吸収容量である。

【0038】負荷下吸収度

有孔金属プレート (5 mmの孔) の頂部にナイロンスクリン (50 x 50 mm; 325メッシュ) を載せ、次に濾紙を載せ、最後に、両端が開放した、内径26 mm、外形37 mm、高さ50 mmのステンレス鋼シリンダーを載せる。吸水性樹脂粒子120 mgをシリンダー中に入れ、均一に分布させ、直径26 mmの不織シートで覆い、最後に重りを有する直径26 mmのテフロンピストンで圧縮する。ピストンとシリンダーの総重量は100 gである。頂部のシリンダー中に生成物を入れた金属プレートを0.9%生理食塩溶液中に、ナイロンスクリンと水面とが同じレベルであり、濾紙と吸水性樹脂粒子とが静圧なしに吸水できるように、浸漬する。

【0039】1時間の浸漬時間を適用する。プレートを水槽から取り出し、プレートの孔中及びナイロンスクリン中の過剰な水をペーパーティッシュによって吸収させる。膨潤ゲルから重りを除去し、ゲルを秤量する。負荷下で吸収される生理食塩溶液対吸水性樹脂粒子の重量比が負荷下吸収度 (AUL) である。

【0040】抽出可能物

吸水性樹脂粒子1 gと0.9%生理食塩溶液185 mlを250 mlジャーに入れ、ジャーにキャップを被せ、シェイカー (shaker) に16時間載せる。抽出溶液の一部を濾過する。メトロノームティトロプロセッサ (Metrohm Titrprocessor) を用いて、濾液の一定量のpHを0.1 n NaOHによってpH10に調節し、最後に0.1規定塩酸によってpH2.7に滴定して、濾液中の残留モノマー量を測定する。

【0041】湿った空気中のケーキング

吸水性樹脂粒子 (0.595～0.297 mm) 10 gを40 ml結晶皿に入れ、デシケーターのセラミックプレートに載せる。デシケーターの下部に水を満たし、この水をデシケーターの内側を覆う濾紙と接触させて、

試験雰囲気の最大湿度を保証する。吸水性樹脂粒子をこの環境中に室温において24時間入れる。特に生成物表面に形成される凝集度をスパチュラでチェックする。

【0042】実施例2

実施例1で用いた方法と同じ方法を用いて、吸水性樹脂粒子 (SAP2) を製造する、但しこの場合には、架橋剤 (TMPTA) 0.64 gと過硫酸ナトリウムの10%水溶液4.1 gをモノマーミックスに加える。

【0043】実施例3

実施例1で得られる微粉碎吸水性樹脂粒子200 gを、ゲルとG1425なる名称のポリエトキシ化ソルビトールラノリン誘導体の20%水性エマルジョン350 mgと混合することによって被覆し、このゲルを160℃の熱風流中で20分間乾燥する。製造された樹脂をSAP3と名付ける。

【0044】実施例4

実施例1と同じ方法を用いる、但しこの場合には、ポリエトキシ化ソルビトールラノリン誘導体の20%水性エマルジョン350 mgとグリセロール70 mgとから成る塗料組成物を用いる。SAP4と名付ける吸水性樹脂粒子が得られる。

【0045】実施例5～7

SAP1、SAP3及びSAP4の各15 gを200℃の空気流中で10分間加熱する。SAP5、SAP6及びSAP7と名付ける吸水性樹脂粒子サンプルが得られる。

【0046】実施例8～12

実施例2で得られる吸水性樹脂粒子ゲルを実施例3～7に述べる実験によって吸水性樹脂粒子ゲルSAP1と同じ処理にさらす。SAP8、SAP9、SAP10、SAP11及びSAP12と名付ける吸水性樹脂粒子サンプルが得られる。

実施例13

界面活性剤G1425の20%活性水性エマルジョン112 mgとグリセロール60 mgとから成る組成物と接触させ、完全に混合することによって、SAP30 gを被覆する。

【0047】被覆ポリマー粉末15 gを次に実施例5～7に述べるような熱風流にさらす。SAP13と名付ける吸水性樹脂粒子サンプルが得られる。

【0048】実施例14

実施例2で得られる微粉碎吸水性樹脂粒子ゲル299 gを、G1425の20%活性水性溶液350 mgとソルビトール105 mgとから成る組成物によって被覆し、実施例3に述べるように乾燥する。実施例1と同様に粉碎し、ふるい分けした後に、ポリマーを190℃の熱風流に14分間さらす。SAP14と名付ける吸水性樹脂粒子サンプルが得られる。

【0049】結果を表Iに要約する。

【0050】

SAP	被覆 界面活性剤/g/gセル		糊処理 (°C/分)	遠心分離容量 (cc) (g/g)	負荷下吸収 (AUL) (g/g)		抽出 可能物 %	AUL 抽出可能 物 %	耐ケ-キン 性
	セル	粉末			30分	5分			
13	-	-	-	30.07	23.3	10.0	12.8	1.82	4.5
33	1000/0	-	-	31.2	25.0		10.2	2.45	3.5
4	1000/1000	-	-	30.0	25.0		10.2	2.45	3.5
53	-	-	200/10	29.0	27.0		11.3	2.39	4.5
6	1000/0	-	200/10	30.0	25.8		9.4	2.74	3
7	1000/1000	-	200/10	27.3	30.8	20.5	7.9	3.90	1.5
23	-	-	-	40.7	15.0		19.5	0.77	5
83	1000/0	-	-	41.3	13.3		20.2	0.66	3.5
9	1000/1000	-	-	38.6	15.8		17.3	0.91	3.5
103	-	-	200/10	41.0	18.0		19.5	0.92	4.5
11	1000/0	-	200/10	41.5	23.3		20.1	1.16	2.5
12	1000/1000	-	200/10	39.7	24.0		11.3	2.12	1.5
13	-	1000/2000	200/10	39.0	19.7		20.2	0.95	1.5
14	750/1500		190/14	37.8	28.9		13.8	2.0	1.5

1) 濃度(ppm)(SAP重量基準); 2) 1=非常に良好, 5=不十分; 3) 本説明の集数例に示す。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)11月26日

【公開番号】特開平5-156034
 【公開日】平成5年(1993)6月22日
 【年通号数】公開特許公報5-1561
 【出願番号】特願平4-95605

【国際特許分類第6版】

C08J 3/24 CEY

B01J 20/26

C08F 8/00 MHZ

C08J 3/12 CEY

// C08L 101:08

【FI】

C08J 3/24 CEY Z

B01J 20/26 D

C08F 8/00 MHZ

C08J 3/12 CEY A

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 ポリヒドロキシ含有化合物がグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシ末端ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンソルビトール誘導体、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、糖又は糖の誘導体である請求項1又は2記載の表面架橋吸収性樹脂粒子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】 架橋剤として用いられるポリヒドロキシ化合物は吸水性樹脂のカルボキシル基と反応しうる又は容易に反応する少なくとも2個のヒドロキシル基を含み、吸水性樹脂粒子の表面上に分散されうる化合物である。

本発明に用いられるポリヒドロキシ化合物はグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパンジオール、ブタンジオール、ヒドロキシ末端オキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、糖又は糖の誘導体、ポリオキシエチレンソルビトール誘導体、ポリオキシエチレンラノリン誘導体等である。より好ましいポリヒドロキシ化合物はジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトールを含む。さらにより好ましいポリヒドロキシ化合物はソルビトールとグリセロールである。吸水性樹脂粒子の表面に塗布するポリヒドロキシ炭化水素量は低(AUL)下での吸収増大によって実証されるようにそのゲル強度を有意に改良し、いったん架橋が生じたならば樹脂の吸収容量を有意に減じないような量である。ポリヒドロキシ化合物量は吸水性樹脂100重量部につき0.01~10部であることが好ましい。吸水性樹脂100重量部につきポリヒドロキシ化合物0.1~1.0部であることがさらに好ましく、吸水性樹脂100重量部につきポリヒドロキシ化合物0.1~0.3部であることが最も好ましい。